

Blut und/oder Körperflüssigkeiten absorbierende Polymerpartikel

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Blut und/oder Körperflüssigkeiten absorbierende Polymerpartikel, ein Verfahren zur Herstellung der Polymerpartikel, sowie deren Anwendung zur Absorption von Blut und/oder Körperflüssigkeiten, insbesondere in Hygieneartikeln.
- 10 Flüssigkeiten absorbierende Polymere, sogenannte Superabsorber (Super-Absorbing Polymers, SAP), sind insbesondere Polymere aus (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren; Ppropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Ppropfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether, vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise vernetztes Polyalkylenoxid oder in wässrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate. Solche Polymere
- 15 werden als wässrige Lösungen absorbierende Produkte zur Herstellung von Windeln, Tampons, Damenbinden und anderen Hygieneartikeln, aber auch als wasserzurückhaltende Mittel im landwirtschaftlichen Gartenbau oder zur Verdickung aller Arten von Abfällen, insbesondere von medizinischen Abfällen, verwendet.
- 20 Flüssigkeiten absorbierende Polymere sind bevorzugt solche mit einer Absorption von 0,9 Gew.-%iger Kochsalzlösung von mindestens dem 10-fachen Eigengewicht bezogen auf das eingesetzte Polymer, bevorzugt dem 20-fachen Eigengewicht. Diese Absorption wird bevorzugt auch unter einem Druck beispielsweise von 0,7 psi erreicht.
- 25 Zur Verbesserung der Anwendungseigenschaften werden Flüssigkeiten absorbierende Polymere üblicherweise oberflächen- oder gelnachvernetzt.
- 30 Diese Nachvernetzung ist dem Fachmann an sich bekannt und erfolgt bevorzugt in wäßriger Gelphase oder als Oberflächennachvernetzung der gemahlenen und abgeseibten Polymerpartikel.
- Herkömmliche Superabsorber sind daraufhin optimiert, in Hygieneartikeln, vor allem Babywindeln, Urin zu absorbieren. Sie zeigen immer eine wesentlich geringere Absorption von Blut im Vergleich zu synthetischem Urin oder physiologischer Kochsalzlösung.
- 35 Es ist daher vorteilhaft einen Superabsorber bereitzustellen, der in der Lage ist, größere Mengen Blut als handelsübliche Superabsorber zu absorbieren. Derartige Superabsorber können bevorzugt in Produkten der Damenhygiene eingesetzt werden.
- 40 Bei Produkten der Damenhygiene ist eine rasche Blutabsorption wünschenswert, um die Flüssigkeit rasch vom Körper weg zu transportieren und in dem Hygieneartikel zu

speichern. Neben der raschen Absorption und hohen Quellgeschwindigkeit ist auch eine hohe Retention notwendig.

5 Für Hygieneartikel ist die höhere Blutabsorption ein wesentlicher Vorteil, da dadurch die Entwicklung von sehr effektiven und dünnen Hygieneartikeln möglich ist, die vom Kunden aufgrund des Tragekomforts bevorzugt werden.

10 Die Patentanmeldung WO-A-99/55767 beschreibt die Verwendung von Aluminaten zur Oberflächennachvernetzung von unvernetzten oder kovalent vernetzten Hydrogelen. Die Anmeldung lehrt, dass durch die nachträgliche Vernetzung die Gelstärke, die Absorption von Flüssigkeiten und Blut, insbesondere die Absorption unter Druck, verbessert wird.

15 Die Patentanmeldung DE-A-199 09 653 lehrt das Aufbringen einer wässrigen Lösung eines Kations vor oder nach einer Nachvernetzungsreaktion.

20 Die Patentanmeldung WO-A-00/10496 beschreibt ein optimiertes Material zur Absorption von Blut durch Aufbringen von Kaolinit auf befeuchteten Superabsorber und anschließende Trocknung.

25 Die Patentanmeldung EP-A-0 759 460 beschreibt ein Material, welches durch Zusatz von großen Mengen eines Oberflächennachvernetzungsreagenzes erneut nachvernetzt wurde. Die höhere Vernetzung führt allerdings nicht zu Produkten mit sehr hoher Blutabsorption.

30 Die Patentanmeldung WO-A-95/19191 beschreibt die Herstellung von superabsorbierenden Materialien mit verbesserter Blutabsorption. Dazu werden handelsübliche Superabsorber zusätzlich mit Polyolen, wie beispielsweise Polyethylenglykol oder Glycerin besprüht. Die zusätzliche Vernetzung der Polymerstränge erfolgt dabei im wesentlichen durch Wasserstoffbrückenbindungen. Wie die Beispiele in der Anmeldung zeigen, läßt sich die Blutabsorption durch eine höhere Aufwandmenge nicht weiter steigern. Vielmehr nimmt bei höherer Dosierung die Blutabsorption wieder ab.

35 Die Patentanmeldung JP-A-06/345980 beschreibt die Mischung von Superabsorbern mit anionischen Tensiden. Dies verbessert weder die Blutabsorption, noch erhöht es die Absorptionsgeschwindigkeit.

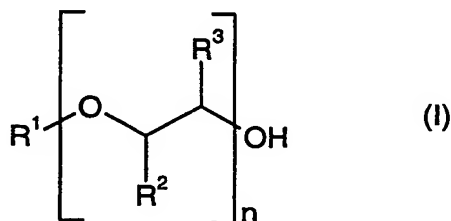
40 Es bestand daher die Aufgabe, einen Superabsorber mit verbesserter Blutabsorption zu entwickeln.

Eine weitere zu lösende Aufgabe besteht darin, ein Verfahren bereitzustellen, dass mit einfachen Verfahrensschritten zu Superabsorbern mit verbesserter Blutabsorption führt.

Eine weitere zu lösende Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Superabsorbent bereitzustellen, das von handelsüblichen Superabsorbent ausgeht.

- 5 Die Aufgabe wurde gelöst durch die Bereitstellung absorbierender Polymerpartikel, enthaltend
- a) mindestens ein einpolymerisiertes ethylenisch ungesättigtes, säuregruppentragendes Monomer,
 - 10 b) mindestens einen einpolymerisierten Vernetzer,
 - c) gegebenenfalls ein oder mehrere mit a) copolymerisierbare einpolymerisierte ethylenisch und/oder allylisch ungesättigte Monomere,
 - d) gegebenenfalls ein oder mehrere wasserlösliche Polymere, auf die die Monomere a), b) und ggf. c) zumindest teilweise aufgepfropft sind, und
 - 15 e) gegebenenfalls ein oder mehrere umgesetzte Nachvernetzer,

wobei die Polymerpartikel mit mindestens einem Tensid und mindestens einem Lösungsmittel der allgemeinen Formel I



20

in der

R^1 C_1 - C_8 -Alkyl, wobei der Rest halogensubstituiert sein kann,

25 R^2, R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl und

n eine ganze Zahl von 0 bis 5

bedeuten,

30

beschichtet sind.

Das wenigstens eine Tensid kann ein anionisches, kationisches und/oder nichtionisches Tensid sein. Nichtionische Tenside sind bevorzugt, insbesondere nichtionische Tenside mit einem HLB-Wert von 2 bis 18. Der HLB-Wert ist ein Maß für die Wasser- bzw. Öl-Löslichkeit von vorwiegend nichtionischen Tensiden und kann nach üblichen Methoden bestimmt werden.

35

Ein Tensid besteht aus mindestens einer unpolaren und mindestens einer polaren Gruppe. Bevorzugte Tenside weisen große unpolare und/oder polare Gruppen auf. Große Gruppen sind Gruppen mit einem Molekulargewicht von mindestens 130 g/mol, vorzugsweise mindestens 250 g/mol, besonders bevorzugt mindestens 500 g/mol.

Geeignete Tenside sind beispielsweise Sorbitanester, wie Sorbitanmonostearat, Sorbitanmonooleat, Sorbitanpalmitat und Sorbitallaurat sowie Glycerinester, deren Säurekomponente sich von C₁₄- bis C₂₀-Carbonsäuren ableitet.

Bevorzugte Tenside sind alkoxilierte, vorzugsweise ethoxilierte, C₈-C₂₀-Alkohole, wobei die Alkohole ggf. verzweigt und/oder ungesättigt sein können, sowie alkoxilierte, vorzugsweise ethoxilierte, Sorbitanmonoester, wie Sorbitanmonostearat und Sorbitanmonooleat.

Das wenigstens eine Tensid hat vorzugsweise eine Viskosität von über 20 mPas, besonders bevorzugt von über 25 mPas, ganz besonders bevorzugt von über 30 mPas (gemessen bei 23°C gemäß EN12092).

Bevorzugte Lösungsmittel sind Alkohole oder alkoxilierte Alkohole der allgemeinen Formel I, in der

R¹ C₂-C₆-Alkyl,

R², R³ Wasserstoff und

n eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten.

Ganz besonders bevorzugte Lösungsmittel sind alkoxilierte Alkohole der allgemeinen Formel I, in der

R¹ C₃-C₅-Alkyl,

R², R³ Wasserstoff und

n 2 bedeutet.

Beispielsweise seien als Lösungsmittel genannt Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmono-n-propylether, Ethylenglykolmonoisopropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Ethylenglykolmono-sek.-butylether, Ethylenglykolmonoisobutylether, Ethylenglykolmono-tert.-butylether, Ethylenglykolmono-n-pentylether, Ethylenglykolmono-sek.-pentylether, Ethylenglykolmonoisopentylether, Ethylenglykolmono-tert.-

pentylether, Ethylenglykolmono-n-hexylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmono-n-propylether, Diethylenglykolmonoisopropylether, Diethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmono-sek.-butylether, Diethylenglykolmonoisobutylether, Diethylenglykolmono-tert.-butylether, Diethylenglykolmono-n-pentylether, Diethylenglykolmono-sek.-pentylether, Diethylenglykolmonoisopentylether, Diethylenglykolmono-tert.-pentylether, Diethylenglykolmono-n-hexylether, Triethylenglykolmonoethylether, Triethylenglykolmono-n-propylether, Triethylenglykolmonoisopropylether, Triethylenglykolmono-n-butylether, Triethylenglykolmono-sek.-butylether, Triethylenglykolmonoisobutylether, Triethylenglykolmono-tert.-butylether, Triethylenglykolmono-n-pentylether, Triethylenglykolmono-sek.-pentylether, Triethylenglykolmonoisopentylether, Triethylenglykolmono-tert.-pentylether und Triethylenglykolmono-n-hexylether.

Das wenigstens eine Lösungsmittel hat vorzugsweise eine Viskosität von weniger als 20 mPas, besonders bevorzugt von weniger als 15 mPas, ganz besonders bevorzugt von weniger als 10 mPas (gemessen bei 23°C gemäß EN12092). Weitere Lösungsmittel können zusätzlich verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die absorbierenden Polymerpartikel zusätzlich mit mehrwertigen Metallkationen beschichtet, wobei Aluminiumkationen besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen Polymerpartikel weisen üblicherweise eine Blutabsorption, gemessen mit den trockenen Polymerpartikeln, von mindestens 15 g/g, vorzugsweise mindestens 20 g/g, bevorzugt mindestens 25 g/g, besonders bevorzugt mindestens 27 g/g, ganz besonders bevorzugt mindestens 29 g/g, auf.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Nachbehandlung von absorbierenden Polymeren umfassend die Schritte:

- Nachbehandlung mit wenigstens einem anionischen, kationischen und/oder nichtionischen Tensid, vorzugsweise einem nichtionischen Tensid mit einem HLB-Wert von 2 bis 18.
- Nachbehandlung mit wenigstens einem Lösungsmittel der allgemeinen Formel I, worin R^1 , R^2 , R^3 und n die obengenannten Bedeutungen haben, vorzugsweise Diethylenglykolmonobutylether.

Die beiden Verfahrensschritte werden üblicherweise gleichzeitig durchgeführt. Das Tensid wird dabei vorzugsweise in dem Lösungsmittel gelöst auf den getrockneten und klassierten Superabsorber aufgesprüht. Dadurch wird nicht nur das Tensid gleichmäßiger verteilt, sondern zusätzlich die Blutabsorption verbessert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Nachbehandlung von absorbierenden Hydrogelen umfassend die Schritte:

- 5 - Nachbehandlung mit wenigstens einem mehrwertigen Metallkation, Lösungen mehrwertiger Metallkationen, wie beispielsweise Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zr^{3+} , Zr^{4+} , besonders bevorzugt Al^{3+} .
 - 10 - Nachbehandlung mit wenigstens einem anionischen, kationischen und/oder nichtionischen Tensid, vorzugsweise einem nichtionischen Tensid mit einem HLB-Wert von 2 bis 18.
 - 15 - Nachbehandlung mit wenigstens einem Lösungsmittel der allgemeinen Formel I, vorzugsweise Diethylenglykolmonobutylether.
- Die beiden letzten Verfahrensschritte werden üblicherweise gleichzeitig durchgeführt.
- Eingesetzt werden typischerweise 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, des Tensids, bezogen auf das absorbierende Polymer.
- Die Menge an Lösungsmittel der allgemeinen Formel I beträgt üblicherweise 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das absorbierende Polymer.
- Vorzugsweise werden die Tenside im Lösungsmittel gelöst dosiert. Die Konzentration des Tensids in der Lösung beträgt typischerweise von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%.
- Bei Verwendung von mehrwertigen Metallkationen werden typischerweise 0,01 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, des mehrwertigen Metallkations, bezogen auf das absorbierende Polymer, eingesetzt.
- Die Gegenionen der mehrwertigen Metallionen unterliegen keiner Beschränkung, bei Verwendung eines Lösungsmittels sind Gegenionen bevorzugt, die eine ausreichende Löslichkeit gewährleisten, bevorzugt ist Sulfat. Vorzugsweise werden die Metallkationen als Lösung dosiert. Besonders bevorzugt als Lösungsmittel ist Wasser. Die Konzentration des mehrwertigen Metallkations in der Lösung beträgt typischerweise von 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%.

Die Reihenfolge, in der die Nachbehandlungsmittel dosiert werden unterliegt keiner Beschränkung, bevorzugt werden die mehrwertigen Metallkationen vor den Tensiden dosiert.

- 5 Die gelösten Nachbehandlungsmittel werden vorzugsweise auf das getrocknete wasserabsorbierenden Polymer aufgesprüht und gemischt. Die Art des Mischens unterliegt keinen Beschränkungen, vorzugsweise werden Reaktionsmischer oder Misch- und Trocknungsanlagen, wie beispielsweise Lödige®-Mischer, BEPEX®-Mischer, NAU-TA®-Mischer, SCHUGGI®-Mischer, NARA®-Trockner und PROCESSALL®, verwendet. Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden. Die Mischung wird zweckmäßigerweise mit einer Verweilzeit von 1 bis 180 Minuten, vorzugsweise von 2 bis 15 Minuten, und einer Drehzahl von 10 bis 1000 U/min, vorzugsweise von 50 bis 250 U/min, durchgeführt.

- 15 Nach dem letzten Schritt kann getrocknet werden. Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet sind ein nachgeschalteter Trockner, wie beispielsweise ein Hordentrockner, ein Drehrohrofen oder eine beheizbare Schnecke. Es kann aber auch beispielsweise eine azeotrope Destillation als Trocknungsverfahren benutzt werden.

- 20 Bevorzugte Trocknungstemperaturen im erfindungsgemäßen Verfahren liegen im Bereich 50 bis 250 °C, vorzugsweise bei 50 bis 200 °C, besonders bevorzugt bei 50 bis 180 °C. Die Verweilzeit bei dieser Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner beträgt zweckmäßigerweise unter 30 Minuten, vorzugsweise unter 10 Minuten.

- 25 Die Trocknung wird vorzugsweise bei vermindertem Druck, vorzugsweise bei weniger als 500 mbar, besonders bevorzugt bei weniger als 200 mbar, durchgeführt und gegebenenfalls durch einen trockenen Gasstrom, vorzugsweise Stickstoff, in einer Menge von 20 bis 1000 l/kg, vorzugsweise 100 bis 250 l/kg, unterstützt.

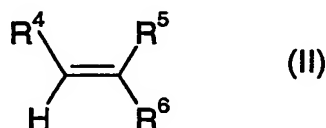
- 30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind vernetzte wasserabsorbierende Polymere, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind, insbesondere absorbierende Hydrogele mit einer Blutabsorption von mindestens 15 g/g, vorzugsweise von mindestens 20 g/g, besonders bevorzugt von mindestens 25 g/g, ganz besonders bevorzugt von 29 bis 40 g/g, sowie deren Anwendung zur Absorption von Blut und/oder Körperflüssigkeiten, insbesondere in Hygieneartikeln.

- 35 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Hygieneartikel, welche die erfindungsgemäßen Superabsorber enthalten.

- 40 Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren absorbierenden Polymere sind insbesondere Polymere aus vernetzten (co)polymerisierten hydrophilen Monomeren,

Polyasparaginsäure, Pfpf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf eine geeignete Pfpfgrundlage, vernetzte Cellulose- oder Stärkeether oder in wässrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte, wie beispielsweise Guarderivate. Bevorzugt handelt es sich bei dem zu vernetzenden Polymer um ein Polymer, das Struktureinheiten enthält, die sich von Acrylsäure oder deren Estern ableiten, oder die durch Pfpfcopolymerisation von Acrylsäure oder Acrylsäureestern auf eine wasserlösliche Polymermatrix erhalten wurden. Diese Hydrogele sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der US-4,286,082, DE-C-27 06 135, US-A-4,340,706, DE-C-37 13 601, DE-C-28 40 010, DE-A-43 44 548, DE-A-40 20 780, DE-A-40 15 085, DE-A-39 17 846, DE-A-38 07 289, DE-A-35 33 337, DE-A-35 03 458, DE-A-42 44 548, DE-A-42 19 607, DE-A-40 21 847, DE-A-38 31 261, DE-A-35 11 086, DE-A-31 18 172, DE-A-30 28 043, DE-A-44 18 881, EP-A-0 801 483, EP-A-0 455 985, EP-A-0 467 073, EP-A-0 312 952, EP-A-0 205 874, EP-A-0 499 774, DE-A 26 12 846, DE-A-40 20 780, EP-A-0 205 674, US-A-5,145,906, EP-A-0 530 438, EP-A-0 670 073, US-A-4,057,521, US-A-4,062,817, US-A-4,525,527, US-A-4,295,987, US-A-5,011,892, US-A-4,076,663 oder US-A-4,931,497 beschrieben.

Zur Herstellung dieser absorbierenden Polymere geeignete hydrophile Monomere sind beispielsweise polymerisationsfähige Säuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäure einschließlich deren Anhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure sowie deren Amide, Hydroxyalkylester und aminogruppen- oder ammoniumgruppenhaltige Ester und Amide sowie die Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalze der Säuregruppen enthaltenden Monomeren. Des weiteren eignen sich wasserlösliche N-Vinylamide wie N-Vinylformamid oder auch Diallyldimethylammoniumchlorid. Bevorzugte hydrophile Monomere sind Verbindungen der allgemeinen Formel II

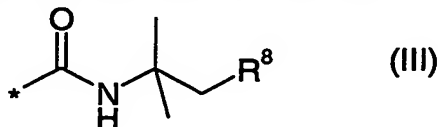


30

worin

R^4 Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Carboxyl,

R^5 $-\text{COOR}^7$, Hydroxysulfonyl oder Phosphonyl, eine mit einem C_1 - C_4 -Alkanol veresterte Phosphonylgruppe oder eine Gruppe der Formel III

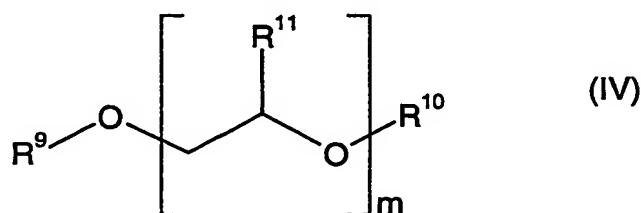


- 5 R^6 Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- R^7 Wasserstoff, C_1 – C_4 -Aminoalkyl, C_1 – C_4 -Hydroxyalkyl, Alkalimetall– oder Ammoniumion und
- R^8 eine Sulfonylgruppe, eine Phosphonylgruppe oder eine Carboxylgruppe oder jeweils deren Alkalimetall– oder Ammoniumsalze, bedeuten.
- 10 Beispiele für C_1 – C_4 -Alkanole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol oder n-Butanol.

- Besonders bevorzugte hydrophile Monomere sind Acrylsäure und Methacrylsäure, sowie deren Alkalimetall– oder Ammoniumsalze, beispielsweise Natriumacrylat, Kaliumacrylat oder Ammoniumacrylat.
- 15

- Geeignete Pfropfgrundlagen für absorbierende Polymere, die durch Pfropfcopolymerisation olefinisch ungesättigter Säuren oder ihrer Alkalimetall– oder Ammoniumsalze erhältlich sind, können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind
- 20 Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und Polypropylenoxide, sowie hydrophile Polyester.

Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die Formel IV



25

worin

- R^9 , R^{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Aryl,
- 30 R^{11} Wasserstoff oder Methyl und
- m eine ganze Zahl von 1 bis 10000 bedeuten.
- 35 R^9 und R^{10} bedeuten bevorzugt Wasserstoff, C_1 – C_4 -Alkyl, C_2 – C_6 -Alkenyl oder Phenyl.

Bevorzugte absorbierende Polymere sind insbesondere Polyacrylate, Polymethacrylate sowie die in der US-4,931,497, US-5,011,892 und US-5,041,496 beschriebenen Pfropfpolymere.

- 5 Die absorbierenden Polymere sind bevorzugt vernetzt, d.h. sie enthalten Verbindungen mit mindestens zwei Doppelbindungen, die in das Polymernetzwerk einpolymerisiert sind. Geeignete Vernetzer sind insbesondere N,N'-Methylenbisacrylamid und N,N'-Methylenbismethacrylamid, Ester ungesättigter Mono- oder Polycarbonsäuren von Polyolen, wie Diacrylat oder Triacrylat, beispielsweise Butandiol- oder Ethylenglykoldiacrylat bzw. -methacrylat sowie Trimethylolpropantriacyrat und Allylverbindungen wie Allyl(meth)acrylat, Triallylcyanurat, Maleinsäurediallylester, Polyallylester, Tetraallyloxyethan, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Allylester der Phosphorsäure sowie Vinylphosphonsäurederivate, wie sie beispielsweise in EP-A-0 343 427 beschrieben sind. Weiterhin einsetzbar im erfindungsgemäßen Verfahren sind auch Hydrogele, die unter Verwendung von Polyallylethern als Vernetzer und durch saure Homopolymerisation von Acrylsäure hergestellt werden. Geeignete Vernetzer sind Pentaerythritoltri- und -tetraallylether, Polyethylenglykoldiallylether, Ethylenglykoldiallylether, Glyceroldi- und Triallylether, Polyallylether auf Basis Sorbitol, sowie ethoxilierte Varianten davon.
- 10
- 15
- 20 Die bevorzugten Herstellverfahren für das im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Grundpolymere werden in "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz and A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998, Seiten 77 bis 84 beschrieben. Besonders bevorzugt sind Basispolymere, die im Knetzer, wie beispielsweise in WO-A-01/38402 beschrieben, oder auf einem Bandreaktor, wie beispielsweise in EP-A-0 955 086 beschrieben, hergestellt werden.
- 25

Das absorbierende Polymer ist bevorzugt eine polymere Acrylsäure oder ein Polyacrylat. Die Herstellung dieses wasserabsorbierenden Polymeren kann nach einem aus der Literatur bekannten Verfahren erfolgen. Bevorzugt sind Polymere, die vernetzende Comonomere in Mengen von 0,001 bis 10 mol-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 mol-% enthalten, ganz besonders bevorzugt sind jedoch Polymere, die durch radikalische Polymerisation erhalten wurden und bei denen ein multifunktionseller ethylenisch ungesättigter Radikalvernetzer verwendet wurde, der zusätzlich noch mindestens eine freie Hydroxylgruppe trägt (wie beispielsweise Pentaerythritoltriallylether oder Trimethylolpropan-diallylether).

30

35

Die absorbierenden Polymere können durch an sich bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Bevorzugt ist die Polymerisation in wässriger Lösung nach dem Verfahren der sogenannten Gelpolymerisation. Dabei werden beispielsweise 15 bis 50 gew.-%ige wässrige Lösungen eines oder mehrerer hydrophiler Monomere und gegebenenfalls einer geeigneten Pfropfgrundlage in Gegenwart eines Radikalinitiators, bevorzugt ohne mechanische Durchmischung unter Ausnutzung des Trommsdorff-

40

- Norrish-Effektes (Makromol. Chem. 1, 169 (1947)), polymerisiert. Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden. zur Auslösung der Polymerisation können energiereiche elektromagnetische Strahlen oder die üblichen chemischen Polymerisationsinitiatoren herangezogen werden, beispielsweise organische Peroxide, wie Benzoylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Methylethylketonperoxid, Cumolhydroperoxid, Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril sowie anorganische Peroxoverbindungen wie $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oder H_2O_2 . Sie können gegebenenfalls in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumhydrogensulfit und Eisen(II)-sulfat oder Redoxsystemen, welche als reduzierende Komponente eine aliphatische und aromatische Sulfinsäure, wie Benzolsulfinsäure und Toluolsulfinsäure oder Derivate dieser Säuren enthalten, wie Mannichaddukte aus Sulfinsäuren, Aldehyden und Aminoverbindungen, wie sie in der DE-A-13 01 566 beschrieben sind, verwendet werden. Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymergele im Temperaturbereich 50 bis 130°C, vorzugsweise 70 bis 100°C, können die Qualitätseigenschaften der Polymere noch verbessert werden.
- Die erhaltenen Hydrogele werden beispielsweise zu 0 bis 100 mol-%, bevorzugt 25 bis 100 mol-% und besonders bevorzugt zu 50 bis 85 mol-%, bezogen auf eingesetztes Monomer neutralisiert, wobei die üblichen Neutralisationsmittel verwendet werden können, bevorzugt Alkalimetallhydroxide oder -oxide, besonders bevorzugt jedoch Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und Natriumhydrogencarbonat.
- Üblicherweise wird die Neutralisation durch Einmischung des Neutralisationsmittels als wässrige Lösung oder bevorzugt auch als Feststoff erreicht. Das Gel wird hierzu mechanisch zerkleinert, beispielsweise mittels eines Fleischwolfes und das Neutralisationsmittel wird aufgesprüht, übergestreut oder aufgegossen, und dann sorgfältig untergemischt. Dazu kann die erhaltene Gelmasse noch mehrmals zur Homogenisierung gewolft werden. Die neutralisierte Gelmasse wird dann mit einem Band- oder Walzentrockner getrocknet bis der Restfeuchtegehalt vorzugsweise unter 10 Gew.-%, insbesondere unter 5 Gew.-% liegt. Das getrocknete Hydrogel wird hiernach gemahlen und gesiebt, wobei zur Mahlung üblicherweise Walzenstühle, Stiftmühlen oder Schwingmühlen eingesetzt werden können. Die Partikelgröße des gesiebten Hydrogels beträgt üblicherweise unter 1000 μm , häufig unter 700 μm , vorzugsweises unter 500 μm , besonders bevorzugt unter 400 μm , ganz besonders bevorzugt unter 300 μm , wobei der Anteil an Partikeln mit kleiner 10 μm unter 1 Gew.-% beträgt. Ganz besonders bevorzugt ist er Siebschnitt 45 bis 250 μm .
- Kleinere Partikelgrößen führen insbesondere zu einer höheren Blutabsorption.

Die Nachvernetzung wird üblicherweise so durchgeführt, dass eine Lösung des Oberflächenachvernetzers auf das Hydrogel oder das trockene Grundpolymerpulver aufgesprüht wird. Im Anschluss an das Aufsprühen wird das Polymerpulver thermisch getrocknet, wobei die Vernetzungsreaktion sowohl vor als auch während der Trocknung stattfinden kann.

Bevorzugt ist das Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen, wie beispielsweise Lödige®-Mischer, BEPEX®-Mischer, NAUTA®-Mischer, SCHUGGI®-Mischer, NARA®-Trockner und PROCES-SALL®. Überdies können auch Wirbelschichttrockner eingesetzt werden.

Die Trocknung kann im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen von Warmluft. Ebenso geeignet ist ein nachgeschalteter Trockner, wie beispielsweise ein Hordentrockner, ein Drehrohrofen oder eine beheizbare Schnecke. Es kann aber auch beispielsweise eine azeotrope Destillation als Trocknungsverfahren benutzt werden.

Bevorzugte Trocknungstemperaturen liegen im Bereich 50 bis 250 °C, bevorzugt bei 50 bis 200 °C, und besonders bevorzugt bei 50 bis 150 °C. Die bevorzugte Verweilzeit bei dieser Temperatur im Reaktionsmischer oder Trockner beträgt unter 30 Minuten, besonders bevorzugt unter 10 Minuten.

Der Vernetzer wird bevorzugt in nicht selbst-reaktiven Lösemitteln gelöst, bevorzugt in niederen Alkoholen, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Propandiol, Ethylenglykol, ganz besonders bevorzugt in wässrigen Lösungen solcher geeigneter Alkohole, wobei der Alkoholgehalt der Lösung 10 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-% beträgt.

Der Vernetzer wird dabei in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Polymer, verwendet, und die Vernetzerlösung selbst in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das eingesetzte Polymer, verwendet.

Nicht nachvernetzte hydrogelbildende Polymere (Grundpolymere) sind für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet. Bevorzugt werden daher im erfindungsgemäßen Verfahren Mischungen, die einen hohen Anteil an Grundpolymer aufweisen, oder reines Grundpolymer eingesetzt. Der Anteil nicht nachvernetzter Polymerpartikel in der Mischung beträgt typischerweise mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Flüssigkeiten absorbierende Polymerpartikel eignen sich besonders zur Absorption von Blut und/oder Körperflüssigkeiten in Hygieneartikeln, wie

beispielsweise Inkontinenzartikeln, Binden, Tampons, Einlagen. Dazu können die erfindungsgemäßen Polymerpartikel mit Fasern, wie beispielsweise Zellulose, sowie Faserservlies zu absorbierenden Verbundstoffen verarbeitet werden.

- 5 Selbstverständlich können den Polymerpartikeln bei Bedarf weitere Stoffe, wie Bakterizide, Biozide, Duftstoffe, Stabilisatoren, Farbstoffe, Indiktoren, Entschäumer, Komplexbildner, Netzmittel, Verdickungsmittel, Dispersionen, Plastifizierungsmittel, Retentionsmittel, Pigmente, Füllstoffe und weitere dem Fachmann bekannte Hilfsmittel zugesetzt werden.

10

Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Sand oder Tonminerale, wie sie in der WO-A-04/018005 auf den Seiten 16 bis 20 beschrieben werden. Üblicherweise weisen die Füllstoffe Partikelgrößen von 10 bis 1.000 μm , vorzugsweise 150 bis 850 μm , besonders bevorzugt 300 bis 600 μm , auf. Die Partikelgrößen lassen sich nach üblichen Methoden über entsprechende Siebfraktionen einstellen. Vorzugsweise haben die erfindungsgemäßen Polymerpartikel und die Füllstoffe ähnliche Partikelgrößen, wodurch eine Entmischung verhindert wird.

15

- 20 Darüber hinaus können beispielsweise strahlungs- und/oder wärmehärtbaren Materialien (Vernetzer) und/oder Hydrophobierungsmittel zugesetzt werden. Geeignete Hydrophobierungsmittel sind übliche wässrige Paraffindispersionen oder Silikone.

- 25 Vorteilhaft bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist auch, dass die Blut und/oder Körperflüssigkeiten absorbierenden Polymerpartikel ausgehend von handelsüblichen und damit in großer Menge kostengünstig verfügbaren Superabsorbern mit einfachen Verfahrensschritten erhältlich sind.

- 30 Zur Bestimmung der Güte der erfindungsgemäßen Nachbehandlung werden die erfindungsgemäßen Polymerpartikel mit den Testmethoden geprüft, die nachfolgend beschrieben sind:

Methoden:

- 35 Die Messungen sollten, wenn nicht anders angegeben, bei einer Umgebungstemperatur von 23 ± 2 °C und einer relativen Luftfeuchte von 50 ± 10 % durchgeführt werden. Das quellbare hydrogelbildende Polymer wird vor der Messung gut durchmischt.

Blutabsorption (BA):

- 40 Diese Methode dient zur Bestimmung der Blutabsorption absorbierender Polymere innerhalb von 30 Minuten.

Versuchsaufbau:

- Kunststoffbehälter, rund, Innendurchmesser $50 \pm 0,2$ mm, Innenhöhe $20 \pm 0,2$ mm (Behälter I)
- 5 - Kunststoffzylinder mit Netzteil (400 mesh = $36 \mu\text{m}$ große Löcher), Innendurchmesser $25 \pm 0,2$ mm, Höhe $40 \pm 0,2$ mm (Behälter II)
- Petrischale mit Deckel, Durchmesser 140 mm, Höhe 75 mm
- Stoppuhr
- Analysenwaage mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0001\text{g}$.
- 10 - Defibriertes Schafsblut der Firma Oxoid GmbH, D-46467 Wesel

Versuchsdurchführung:

- 0,2 g absorbierendes Polymer werden in den Behälter II, dessen Leergewicht vorher bestimmt wurde, eingewogen. Behälter I wird mit 15 g defibriertem Schafsblut be-
- 15 schickt. Behälter II wird nun in Behälter I gestellt, dieser Aufbau in die Petri-Schale gestellt, die Petri-Schale durch den Deckel verschlossen und die Zeitmessung gestartet. Nach einer Zeit von 30 Minuten wird Behälter II aus Behälter I genommen, die äußere Seite des Behälters II mit einem Tuch gereinigt und das Gewicht des Behälters II an-
- 20 schließend bestimmt. Aus der Differenz dieses Gewichtes und des Leergewichtes von Behälter II sowie der eingesetzten Polymer-Masse (0,2 g) wird die absorbierte Blutmenge und daraus die Blutabsorption berechnet.

Berechnung:

25

$$\frac{\text{Absorption an Blut [g]}}{\text{Einwaage absorbierendes Polymer [g]}} = \text{Blutabsorption [g/g]}$$

Der Test wurde mit dem feuchten bzw. getrockneten absorbierenden Polymers durchgeführt.

30

Zentrifugenretentionskapazität (CRC)

- Bei dieser Methode wird die freie Quellbarkeit des absorbierenden Polymers im Teebeutel bestimmt. Zur Bestimmung der CRC werden $0,2000 \pm 0,0050$ g absorbierendes
- 35 Polymer in einem 60 x 85 mm großen Teebeutel eingewogen, der anschließend verschweißt wird. Der Teebeutel wird für 30 Minuten in einen Überschuss von 0,9 gew.-%iger Kochsalzlösung gegeben (mindestens 0,83 l Kochsalzlösung/1 g Polymerpulver). Anschließend wird der Teebeutel 3 Minuten lang bei 250 G zentrifugiert. Die Bestimmung der vom Hydrogel festgehaltenen Flüssigkeitsmenge geschieht durch Aus-
- 40 wägen des zentrifugierten Teebeutels.

Die Zentrifugenretentionskapazität kann auch nach der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. 441.2-02 "Centrifuge retention capacity" bestimmt werden.

5 Retention (FSC):

Bei dieser Methode wird ebenfalls die freie Quellbarkeit des absorbierenden Polymers im Teebeutel bestimmt. Die Methode wird analog zur Bestimmung der Zentrifugenretentionskapazität durchgeführt, mit der Ausnahme, dass der Teebeutel nicht zentrifugiert wird. Stattdessen wird der Teebeutel für 10 Minuten abtropfen gelassen, indem er an einer Ecke aufgehängt wird.

Die Retention kann auch nach der von der EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) empfohlenen Testmethode Nr. 440.2-02 "Free swell capacity" bestimmt werden.

Beispiele

Beispiele 1 bis 10:

In einem Lödige®-Pflugscharmischer vom Typ M5/20 Laborchargenmischer wurden 1 kg kommerziell verfügbares wässrige Flüssigkeiten absorbierendes Polymer (Hysorb F) vorgelegt und die angegebene Menge an Tensid-Lösung, bezogen auf das absorbierende Polymer, als 50 gew.-%ige Lösung in Diethylenglykolmonobutylether aufgesprüht und 10 Minuten nachgemischt.

ggf. die angegebene Menge an Aluminiumsulfat-Lösung, bezogen auf das absorbierende Polymer, als 26,8 gew.-%ige wässrige Lösung aufgesprüht und 10 Minuten nachgemischt und

Die Drehzahl des Mixers betrug 125 U/min.

In den Beispielen, in denen die wässrige Aluminiumsulfatlösung aufgesprüht wurde, wurde zusätzlich getrocknet. Getrocknet wurde bei 70°C, einem Druck von 150 mbar und einer Verweilzeit von 16 Stunden. Die Trocknung wurde durch einen Gasstrom von 200 l/h Stickstoff unterstützt.

Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 1: Zusatz von Kationenlösungen

Beispiel	Tensid-Lösung	Kationen-Lösung	BA, feucht [g/g]	BA, trocken [g/g]	FSC, feucht [g/g]	FSC, trocken [g/g]	CRC, feucht [g/g]	CRC, trocken [g/g]
1	5% Lutensol® XP 30		18,2	20,1	33,1	36,1	25,5	27,6
2	5% Lutensol® XP 30	4% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	25,8	29,0	43,2	47,2	19,2	22,9
3	5% Lutensol® XL 30		27,7	20,1	34,5	38,1	26,4	29,6
4	5% Lutensol® XL 30	4% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	29,6	31,2	45,5	44,7	19,8	23,5

5 Hysorb® F: superabsorbierendes Polymer
(BASF Aktiengesellschaft, DE)

Lutensol® XP 30: ethoxilierter C_{10} -Alkohol
(BASF Aktiengesellschaft, DE)

10 Lutensol® XL 30: ethoxilierter ungesättigter C_{10} -Alkohol
(BASF Aktiengesellschaft, DE)

Tabelle 2: Konzentrationsabhängigkeit

Beispiel	Tensid-Lösung	Kationen-Lösung	BA, feucht [g/g]	FSC, trocken [g/g]	CRC, trocken [g/g]
5	0,5% Lutensol® XL 40		11,8	36,3	27,5
6	1% Lutensol® XL 40		20,5	36,3	27,0
7	5% Lutensol® XL 40		21,8	36,6	27,6
8	0,5% Lutensol® TO 3		12,7	38,0	29,5
9	1% Lutensol® TO 3		16,3	37,0	29,6
10	5% Lutensol® TO 3		20,1	36,5	29,7

Lutensol® XL 40: ethoxilierter ungesättigter C₁₀-Alkohol
(BASF Aktiengesellschaft, DE)

5 Lutensol® TO 3: ethoxilierter iso-C₁₃-Alkohol
(BASF Aktiengesellschaft, DE)

Beispiele 11 bis 16

10 Die Versuche wurden analog zu den Beispielen 1 bis 10 durchgeführt. Die angegebene Menge an Tensid-Lösung, bezogen auf das absorbierende Polymer, wurde als 25 gew.-%ige Lösung aufgesprüht

Tabelle 3: Lösungsmiteleinfluss

Beispiel	Tensid-Lösung	Lösungsmittel	BA, feucht [g/g]	FSC, trocken [g/g]	CRC, trocken [g/g]
11 (Vgl.)	0,25% Tween® 20	Wasser	8,8	40,0	30,7
12 (Vgl.)	0,5% Tween® 20	Wasser	5,2	39,0	30,4
13 (Vgl.)	1% Tween® 20	Wasser	9,1	40,1	27,7
14 (Vgl.)	5% Tween® 20	Wasser	7,6	43,3	26,4
15	1,25% Tween® 20	DEGMBE	17,7	21,9	16,9
16	2,5% Tween® 20	DEGMBE	19,5	21,4	16,5

15

Tween® 20: ethoxiliertes Sorbitanmonolaurat
(ICI Ltd., UK)

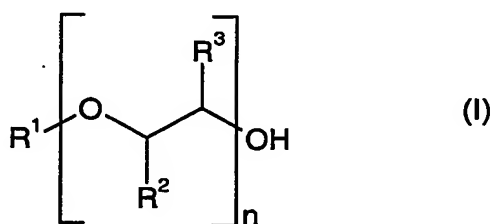
DEGMBE: Diethylenglykolmonobutylether

Patentansprüche

1. Blut und/oder Körperflüssigkeiten absorbierende Polymerpartikel, enthaltend

- 5 a) mindestens ein einpolymerisiertes ethylenisch ungesättigtes, säuregruppen-
tragendes Monomer,
b) mindestens einen einpolymerisierten Vernetzer,
c) gegebenenfalls ein oder mehrere mit a) copolymerisierbare einpolymerisier-
te ethylenisch und/oder allylisch ungesättigte Monomere,
10 d) gegebenenfalls ein oder mehrere wasserlösliche Polymere, auf die die Mo-
nomere a), b) und ggf. c) zumindest teilweise aufgepfropft sind, und
e) gegebenenfalls ein oder mehrere umgesetzte Nachvernetzer,

15 wobei die Polymerpartikel mit mindestens einem Tensid und mindestens einem
Lösungsmittel der allgemeinen Formel I



in der

20 R^1 $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$, wobei der Rest halogensubstituiert sein kann,

R^2, R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl und

25 n eine ganze Zahl von 0 bis 5 bedeuten,

beschichtet sind.

2. Polymerpartikel gemäß Anspruch 1, wobei das Tensid ein nichtionisches Tensid
mit einem HLB-Wert von 2 bis 18 ist.

30

3. Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei das Lösungsmittel
eine Verbindung der allgemeinen Formel I ist, in der

35 R^1 $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkyl}$,

R^2, R^3 Wasserstoff und

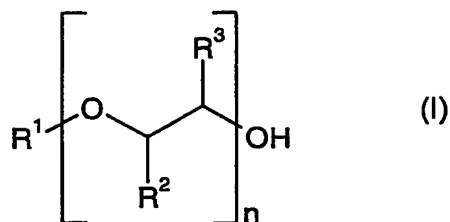
n eine ganze Zahl von 1 bis 3

bedeuten.

- 5 4. Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Polymerpartikel zusätzlich mit mindestens einem mehrwertigen Metallkation beschichtet sind.
5. Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das mehrwertige Metallkation ein Aluminiumkation ist.
- 10 6. Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die trockenen Polymerpartikel eine Blutabsorption von mindestens 15 g/g aufweisen.
- 15 7. Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Polymerpartikel nicht nachvernetzt sind.
- 20 8. Mischung von Polymerpartikeln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei mindestens 20 Gew.-% der Polymerpartikel nicht nachvernetzt sind.
- 25 9. Verfahren zur Herstellung Blut und/oder Körperflüssigkeiten absorbierender Polymerpartikel durch Polymerisation einer Mischung aus
- a) mindestens einem ethylenisch ungesättigten, säuregruppentragenden Monomeren, die zumindest teilweise neutralisiert sein können,
- b) mindestens einem Vernetzer,
- c) gegebenenfalls einem oder mehreren mit a) copolymerisierbaren ethylenisch und/oder allylisch ungesättigten Monomeren und
- d) gegebenenfalls einem oder mehreren wasserlöslichen Polymeren, auf die die Monomere a), b) und ggf. c) zumindest teilweise aufgepfropft werden können,
- 30 wobei das dabei erhaltene Grundpolymer getrocknet, klassiert und
- e) gegebenenfalls mit einem oder mehreren Nachvernetzern nachbehandelt und getrocknet wird,
- 35

dadurch gekennzeichnet, dass man die getrockneten Polymerpartikel mit mindestens einem Tensid und mindestens einem Lösungsmittel der allgemeinen Formel I

20



in der

5 R^1 $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkyl}$, wobei der genannte Rest halogensubstituiert sein kann,

R^2, R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl und

n eine ganze Zahl von 0 bis 20 bedeuten,

10

nachbehandelt.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die getrockneten Polymerpartikel mit der Lösung mindestens eines mehrwertigen Metallkations nachbehandelt.

15

11. Verfahren gemäß Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass so klassiert wird, dass die Polymerpartikel eine Korngröße von kleiner $500 \mu\text{m}$ aufweisen.

20

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Tensid in dem Lösungsmittel gelöst auf die Polymerpartikel aufgesprüht wird.

25 13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das mehrwertige Metallkation als wässrige Lösung auf die Polymerpartikel aufgesprüht wird.

14. Verfahren zur Herstellung von Hygieneartikeln, dadurch gekennzeichnet, dass man Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Absorbens einsetzt.

30

15. Hygieneartikel enthaltend Polymerpartikel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61L15/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, EMBASE, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	EP 0 759 460 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 26 February 1997 (1997-02-26) cited in the application page 5, line 10 - line 27; claims 1-3; examples; tables	1-15
Y	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 03, 28 April 1995 (1995-04-28) & JP 06 345980 A (SANYO CHEM IND LTD), 20 December 1994 (1994-12-20) cited in the application abstract	1-15
Y	----- DD 96 965 A1 (RAINER NEUMANN) 12 April 1973 (1973-04-12) claim 1; example 2 -----	1-15



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex

*** Special categories of cited documents ***

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 March 2005

Date of mailing of the international search report

22/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Winger, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/012178

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0759460	A	26-02-1997	DE 69633427 D1 28-10-2004
			EP 0759460 A1 26-02-1997
			JP 3375136 B2 10-02-2003
			KR 250791 B1 01-04-2000
			US 5807361 A 15-09-1998
			CN 1154128 A ,C 09-07-1997
			WO 9628515 A1 19-09-1996
JP 06345980	A	20-12-1994	NONE
DD 96965	A1	12-04-1973	NONE

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61L15/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, EMBASE, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 759 460 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 26. Februar 1997 (1997-02-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 10 – Zeile 27; Ansprüche 1-3; Beispiele; Tabellen	1-15
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1995, Nr. 03, 28. April 1995 (1995-04-28) & JP 06 345980 A (SANYO CHEM IND LTD), 20. Dezember 1994 (1994-12-20) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	1-15
Y	DD 96 965 A1 (RAINER NEUMANN) 12. April 1973 (1973-04-12) Anspruch 1; Beispiel 2	1-15



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. März 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Winger, R

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0759460	A	26-02-1997	DE 69633427 D1 28-10-2004
			EP 0759460 A1 26-02-1997
			JP 3375136 B2 10-02-2003
			KR 250791 B1 01-04-2000
			US 5807361 A 15-09-1998
			CN 1154128 A ,C 09-07-1997
			WO 9628515 A1 19-09-1996
JP 06345980	A	20-12-1994	KEINE
DD 96965	A1	12-04-1973	KEINE